



TITLE:

Studies on the Synthesis of (Z)- Dialkynyldisilenes(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Egawa, Yasunobu

CITATION:

Egawa, Yasunobu. Studies on the Synthesis of (Z)-Dialkynyldisilenes. 京都大学, 2015, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18809>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	江川 泰暢
論文題目	Studies on the Synthesis of (<i>Z</i>)-Dialkynyldisilenes ((<i>Z</i>)-ジアルキニルジシレンの合成研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>ケイ素-ケイ素間二重結合化合物(ジシレン)が安定な化合物として単離されて以来、多くのジシレンの合成が達成され、興味深い性質が解明されてきている。近年、それらの特性を活かしジシレン部位を共役系に組み込んだ分子の合成が注目されている。一方、申請者の所属する研究室では、アルキニル基のもつ特異な反応性や物性に着目し、効果的な立体保護基である2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl基を利用してアルキニル基を導入した1,2-ジアルキニルジシレンの合成に成功している。しかし、その1,2-ジアルキニルジシレンは合成の制約上、(<i>E</i>)型の異性体のみが生成し、(<i>Z</i>)型の生成は確認されていない。(<i>Z</i>)型のジアルキニルジシレンは、そのアルキニル置換基間におけるスルースペース相互作用の発現等、(<i>E</i>)型とは異なる電子状態が期待され、それに起因する興味深い反応性や性質に興味を持たれる。本研究では、合成標的として(<i>Z</i>)-ジアルキニルジシレンの合成と物性解明を目的とし、以下のような検討を行った。</p> <p>まず、(<i>Z</i>)-ジアルキニルジシレンのよい前駆体と考えられるσ-キシリレンリンカーで架橋されたビス(ジクロロシリル)体を合成した。リチウムナフタレニドを用いて還元的カップリング反応を行ったところ、ジシレンの発生は確認できなかったものの、10員環構造を持つ新規なジシランを単離し、X線結晶解析にてその構造を明らかにした。DFT計算により環状ジシランの電子状態を検証した結果、HOMO-4の準位でSi-Si部位とC≡C部位のσ-π相互作用が見られ、かつその軌道が10員環全体に広がっている特異な電子状態を有することを明らかにした。</p> <p>次に、剛直なリンカーとして1,8-ナフチレンを用いた検討を行った。菌頭反応を用い、2,4,6-triisopropylphenyl基を有するジメトキシシリルアセチレンをナフタレンの1,8位に導入することによりビス(ジメトキシシリル)体を合成し、三塩化ホウ素を用いてビス(ジクロロシリル)体に誘導した。次いで、種々の条件で還元的カップリングを検討したが目的のジシレンの生成は確認できなかった。LUMOにSi-Clの反結合性軌道の寄与がないことが生成物を与えなかった要因の一つと考えられる。</p> <p>次に、光反応を用いたジシレンの合成を検討した。前駆体であるビス(2-トリシリニル)体を合成し、期待するシリレンの発生を確認すべく、シリレン捕捉剤であるトリエチルシラン共存下で低圧水銀灯による光分解反応を行った。その結果、アルキニル基の末端がトリメチルシリル化された化合物とジヒドロシランが生成した。これは系中でシリルシリレンが生成したことを強く示唆しており、既知の報告とは異なり、本反応系ではジシランの脱離ではなくアルキニルシランの脱離が起こることを明らかにした。</p> <p>以上申請者は、目的とする(<i>Z</i>)型ジアルキニルジシレンの合成は達成できなかったものの、ケイ素化学におけるいくつかの興味深い知見を得た。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

ケイ素-ケイ素間二重結合化合物(ジシレン)が安定な化合物として単離されて以来、多くのジシレンの合成が達成され、興味深い性質が解明されてきている。近年、それらの特性を活かしジシレン部位を共役系に組み込んだ分子の合成が注目されている。一方、申請者の所属する研究室では、アルキニル基のもつ特異な反応性や物性に着目し、効果的な立体保護基である2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl基を利用してアルキニル基を導入した1,2-ジアルキニルジシレンの合成に成功している。しかし、その1,2-ジアルキニルジシレンは合成の制約上、(E)型の異性体のみが生成し、(Z)型の生成は確認されていない。(Z)型のジアルキニルジシレンは、そのアルキニル置換基間におけるスルースペース相互作用の発現等、(E)型とは異なる電子状態が期待され、それに起因する興味深い反応性や性質に興味を持たれる。本研究では、合成標的として(Z)-ジアルキニルジシレンの合成と物性解明を目的とし、以下のような検討を行った。

まず、(Z)-ジアルキニルジシレンのよい前駆体と考えられる σ -キシリレンリンカーで架橋されたビス(ジクロロシリル)体を合成した。リチウムナフタレニドを用いて還元的カップリング反応を行ったところ、ジシレンの発生は確認できなかったものの、10員環構造を持つ新規なジシランを単離し、X線結晶解析にてその構造を明らかにした。DFT計算により環状ジシランの電子状態を検証した結果、HOMO-4の準位でSi-Si部位とC \equiv C部位の σ - π 相互作用が見られ、かつその軌道が10員環全体に広がっている特異な電子状態を有することを明らかにした。

次に、剛直なリンカーとして1,8-ナフチレンを用いた検討を行った。菌頭反応を用い、2,4,6-triisopropylphenyl基を有するジメトキシシリルアセチレンをナフタレンの1,8位に導入することによりビス(ジメトキシシリル)体を合成し、三塩化ホウ素を用いてビス(ジクロロシリル)体に誘導した。次いで、種々の条件で還元的カップリングを検討したが目的のジシレンの生成は確認できなかった。LUMOにSi-Clの反結合性軌道の寄与がないことが生成物を与えなかった要因の一つと考えられる。

次に、光反応を用いたジシレンの合成を検討した。前駆体であるビス(2-トリシリニル)体を合成し、期待するシリレンの発生を確認すべく、シリレン捕捉剤であるトリエチルシラン共存下で低圧水銀灯による光分解反応を行った。その結果、アルキニル基の末端がトリメチルシリル化された化合物とジヒドロシランが生成した。これは系中でシリルシリレンが生成したことを強く示唆しており、既知の報告とは異なり、本反応系ではジシランの脱離ではなくアルキニルシランの脱離が起ることを明らかにした。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年1月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降